

10/500360
Rec'd PCT/PTO 19 JAN 2005

PCT/JP 03/00262

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 1月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-008603

[ST.10/C]:

[JP2002-008603]

出 願 人
Applicant(s):

日本製紙株式会社

REC'D 28 MAR 2003

WIPO PCT

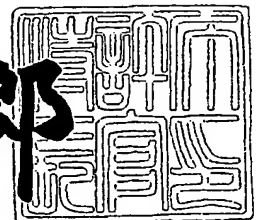
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3010134

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA-ACB02

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社
商品研究所内

【氏名】 乙幡 隆範

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社
商品研究所内

【氏名】 福地 忠一

【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074572

【弁理士】

【氏名又は名称】 河澄 和夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704982

【ブルーフの要否】 要

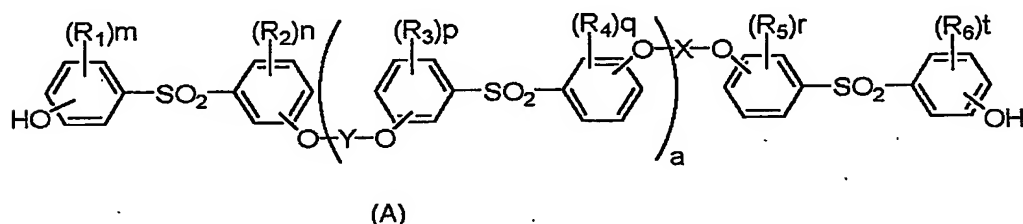
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

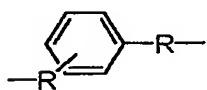
【請求項 1】 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、さらに該顕色剤として下記一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする感熱記録体。

【化 1】



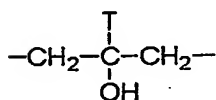
【式中、X 及び Y は各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数 1 ～ 12 の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、

【化 2】



もしくは、

【化 3】



(R はメチレン基またはエチレン基を表し、T は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。)

R₁ ～ R₆ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アルケニル基を示す。また m、n、p、q、r、t は 0 ～ 4 までの整数を表し、2 以上のとき R₁ ～ R₆ は、それぞれ異なってもよい。a は 0 ～ 10 の整数を表す。]

【請求項2】 コロイダルシリカの粒径が25nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、耐水性が付与された感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用のハンディターミナルや配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。これらの用途の場合、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。

【0003】

耐水性の改善に関しては、特開昭55-159993号公報に水溶性接着剤と各種架橋剤を併用すること、特開昭57-189889号公報に架橋性の高い水溶性接着剤を用いることが記載されているが、まだ不十分である。一方、酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンやSBRラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やスティッキングが発生することがあり、使用に際して問題がある。また、特開平7-266711号公報では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカ、及び／又はコロイダルシリカとアクリル系ポリマー又はスチレン・アクリル系ポリマーとの複合粒子エマルジョンを用いることが提案されているが、多湿な環境下で保持した場合に白紙部の地色に劣るなど、実用上満足できる感熱記録体は未だ得られてい

ない。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする問題】

本発明は、耐水性に優れるとともに、印刷適性および印字走行性が良好で、さらに多湿環境下で保持した際に白紙部の地色着色の少ない感熱記録体を提供することを目的とする。

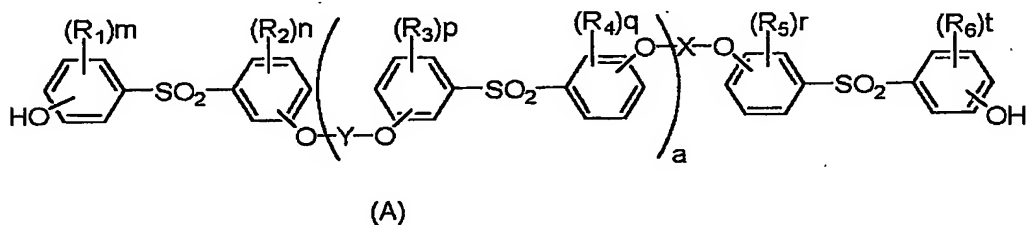
【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、さらに該顕色剤として下記一般式（A）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする感熱記録体に関する。

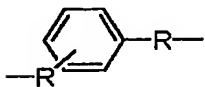
【 0 0 0 6 】

【化 4】



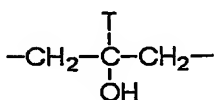
〔式中、X及びYは各々相異なってもよく直鎖または分枝を有してもよい炭素数1～12の飽和、不飽和あるいはエーテル結合を有してもよい炭化水素基を表し、または、

【化 5】



もしくは、

【化 6】



(Rはメチレン基またはエチレン基を表し、Tは水素原子、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

$R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基を示す。またm、n、p、q、r、tは0～4までの整数を表し、2以上のとき $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ異なってもよい。aは0～10の整数を表す。]

【0007】

本発明では、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有することにより、耐水性に優れた感熱記録体を得られる。しかし、コロイダルシリカの活性が高いためか、感熱記録層中に含有すると多湿環境下で保持した場合に白紙部の地色が低下する傾向がある。本発明者らは鋭意検討の結果、一般式(A)で示される特定の化合物を顔色剤として使用することによりこの問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および顔色剤をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカ、填料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

【0009】

本発明において、アクリルエマルジョンとコロイダルシリカとは、混合して感熱記録層中に含有されることが重要である。コロイダルシリカをアクリル樹脂成分中に導入した複合粒子タイプも知られているが、このような複合粒子は混合した場合に比べて耐水性に劣り、本発明では用いられない。この理由は明らかではないが、アクリルエマルジョンとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられる。複合粒子タイプでは、アクリル粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合しており、感熱記録層の接着剤(バインダー)として使用しても、コロイダルシリカの存在によってアクリル粒子同士が融着しにくくなり、成膜性が阻害されることが考えられる。一方、混合の場合は、コロイダルシリカは

吸着によってアクリル粒子に弱く結合し、アクリル粒子同士による成膜を妨げることがないため強固な膜が形成され、ひいては耐水性が向上すると考えられる。

【0010】

本発明で用いられるアクリルエマルジョンとしては、例えば、酢酸ビニル－アクリル酸共重合体、酢酸ビニル－メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸アルキル共重合体、酢酸ビニル－メタクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル－メタクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル－メタクリル酸－アクリル酸アルキル－メタクリル酸アルキルスチレン共重合体、アクリロニトリル－メタクリル酸ジアルキルアミノアルキル－アクリルアミド共重合体、アクリル酸－メタクリル酸共重合体、アクリル酸－アクリル酸アルキル共重合体等の金属塩、アクリル酸－アクリル酸アルキル－アクリルアミド共重合体、アクリル酸－メタクリルアミド－スチレン酸共重合体、メタクリル酸－アクリル酸アルキル－メタクリル酸アルキル共重合体、メタクリル酸金属塩－アクリル酸アルキル－メタクリル酸アルキル共重合体、メタクリル酸－アクリル酸アルキル－メタクリル酸アルキル－アクリルアミド共重合体、メタクリル酸－メタクリル酸アルキル共重合体、アクリル酸アルキル－アクリルアミド－スチレン共重合体、メタクリル酸アルキル－アクリル酸アルキル－無水マレイン酸共重合体、メタクリル酸アルキル－アクリル酸アルキル－無水マレイン酸金属塩共重合体、アクリル酸アルキルスチレン－無水マレイン酸金属塩共重合体、メタクリル酸アルキル－フマル酸共重合体、アクリル酸アルキル－イタコン酸金属塩共重合体等およびこれらの変性物を、必要に応じて乳化剤等を用いて水系エマルジョンとして用いることができる。

【0011】

上記のアクリルエマルジョンにおいて、アルキルとはメチル、エチル、プロピル、ブチル、2－エチルヘキシル等の炭素数10以下の飽和炭化水素が挙げられ、また金属塩としてはアンモニウム、Li、Na、K、Mg、Ca、Al等の塩が挙げられる。

【0012】

本発明で用いられるコロイダルシリカは、無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたコロイド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは10～25nmのものが好ましく、より好ましくは10～20nmである。小さすぎるとコロイダルシリカ分散液の安定性が劣ったり、大きすぎるとアクリルエマルジョンとの結合が弱くなり、ヘッドカス付着やスティッキングが発生する原因となりやすい。また、コロイド溶液のpHは約7～10のものが好ましく使用される。

【0013】

アクリルエマルジョンの配合量としては、感熱記録層100重量部（以下重量部は固形換算とする）に対して3～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは5～30重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低下が起こりやすい。コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリルエマルジョン100重量部に対して1～100重量部が好ましく、より好ましくは10～60重量部である。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生したり、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定性に問題が出やすい。

【0014】

本発明では、顕色剤として一般式（A）で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物を用いる。本発明において、優れた効果が得られる理由は明らかではないが、一般式（A）で表される化合物は構造中に占める水酸基（OH基）の割合が少なく親水性が小さいためか、多湿条件下などで顕色反応が引き起こされることがないと考えられる。

【0015】

一般式（A）で表される化合物は、特開平10-29969号に記載されているものである。一般式（A）のジフェニルスルホン架橋型化合物において、X及びYで表される基を具体的に示すと以下のものが挙げられる。メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、メチレンエチレン基、エチルエチレン基、1，2-ジ

メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチル-テトラメチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、2-ブテニレン基、エチニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン基、1,3-ジオキサン-5,5-ビスメチレン基、1,2-キシリル基、1,3-キシリル基、1,4-キシリル基、2-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-エチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-イソプロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基等が挙げられる。

【0016】

$R_1 \sim R_6$ のアルキル基又は、アルケニル基は、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は、 $C_1 \sim C_6$ のアルケニル基であり、具体的な例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基等が挙げられる。

また、ハロゲン原子としては塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。

【0017】

一般式(A)で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物は、置換基および/またはaの数が違う数種類のものを混合して使用することができ、その含有比率は任意である。また混合する方法も粉体での混合、水等に分散した分散液の状態による混合、製造条件により複数の種類のジフェニルスルホン架橋型化合物を同時に生成含有させる方法など特に制限はない。一般式(A)で表される化合物としては、具体的に以下に例示することができる。

【0018】

4, 4' -ビス〔4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕 - 2 -トランス-ブテニルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-4 -ブチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-3 -プロピルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2 -エチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-4 -ブチルオキシ〕 - 4' -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ-3 -プロピルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-4 -ブチルオキシ〕 - 4' -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ-2 -エチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-3 -プロピルオキシ〕 - 4' -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルフォニル) フェノキシ-2 -エチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-5 -ペンチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4, 4' -ビス〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-6 -ヘキシルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4 -〔4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕 - 2 -トランス-ブテニルオキシ〕 - 4' -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-4 -ブチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2 -トランス-ブテニルオキシ〕 - 4' -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-3 -プロピルオキシ〕 ジフェニルスルホン

4 -〔4 -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ〕 - 2 -トランス-ブテニルオキシ〕 - 4' -〔4 - (4 -ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-4 -ブチルオキシ〕 ジフェニルスルホン

ル) フェノキシ-2-エチルオキシ] ジフェニルスルホン

1, 4-ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -シス-2-ブテン

1, 4-ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-トランス-ブテニルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -トランス-2-ブテン

4, 4'-ビス [4- [4- (2-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- [2- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブチルオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

2, 2'-ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] ジエチルエーテル

α , α' -ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -p-キシレン

α , α' -ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -m-キシレン

α , α' -ビス [4- [4- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フ

フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ]-o-キシレン

2, 4'-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

2, 4'-ビス[4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-エチレンオキシエトキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) 1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ] ジフェニルスルホン

4, 4'-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] ジフェニルスルホン

1, 3-ビス[4-[4-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェ

ノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] -
2-ヒドロキシプロパン

【0019】

また、一般式(A)で表される数種類のジフェニルスルホン架橋型化合物を混合して使用する場合に特に好ましい組成物は、 $R_1 \sim R_6$ が同一で、 a の値のみが異なる2種以上を含有するものである。このような化合物であれば製法も簡便であり、原料の反応比率を変更することにより a の値の異なる化合物を、任意の含有比率で一度に合成することができる。これらのうち、特に $a=0$ で表される化合物は、特開平7-149713号、国際公開WO93/06074、WO95/33714号に記載の化合物であり、代表的には、

1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -2-ヒドロキシプロパン

1, 1-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] メタン
1, 2-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] エタン

1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] プロパン

1, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ブタン

1, 5-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ペンタン

1, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ヘキサン

α, α' -ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -
p-キシレン

α, α' -ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -
m-キシレン

α, α' -ビス[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] -
o-キシレン

2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテル

4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジブチルエーテル

1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エチレン

1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ブテン

が挙げられる。

【0020】

本発明で使用する塩基性ロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料（染料前駆体）の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

【0021】

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド
〔別名クリスタルバイオレットラクトン〕

3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド
〔別名マラカイトグリーンラクトン〕

<フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)

フルオラン

- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン
- 3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-ベンゾ〔a〕フルオラン
- 3-ジエチルアミノ-ベンゾ〔c〕フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオ

ラン

- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)

フルオラン

- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン
- 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

【0022】

- 3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フル
オラン

- 3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フル
オラン

- 3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン
- 3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン
- 3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- 3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- 3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオ
ラン

- 3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノ
フルオラン

- 3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノ
フルオラン

- 3-(N-エチル-N-キシルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロアニ
リノ)フルオラン

- 3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラ
ン

- 3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル
オラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフル
オラン

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-
アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフル
オラン

3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリ
ノフルオラン

【0023】

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリ
ノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリ
ノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニ
リノフルオラン

2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオ
ラン

2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフル
オラン

2-クロロ-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノア
ニリノフルオラン

2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオ
ラン

2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオ
ラン

2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオ
ラン

2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリ

ノフルオラン

2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノ
アニリノフルオラン

2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフル
オラン

2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフ
ルオラン

3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオ
ラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリ
ノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル)アミノアニリ
ノフルオラン

2、4-ジメチル-6-[(4-ジメチルアミノ)アニリノ]-フルオラン

【0024】

<フルオレン系ロイコ染料>

3、6、6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9、3'-フ
タリド]

3、6、6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9、3'-フ
タリド]

<ジビニル系ロイコ染料>

3、3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ
フェニル)エチニル]-4、5、6、7-テトラブプロモフタリド

3、3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシ
フェニル)エチニル]-4、5、6、7-テトラクロロフタリド

3、3-ビス-[1、1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イ
ル]-4、5、6、7-テトラブプロモフタリド

3、3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェ
ニル)エチレン-2-イル]-4、5、6、7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(3'-ニトロ)アニリノラクタム

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)アニリノラクタム

1,1-ビス-[2',2',2'',2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2,2-ジニトリルエタン

1,1-ビス-[2',2',2'',2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2-β-ナフトイルエタン

1,1-ビス-[2',2',2'',2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2,2-ジアセチルエタン

ビス-[2,2,2',2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-メチルマロン酸ジメチルエステル

【0025】

本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤いわゆるバインダーとしては、前記のアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを主として用いるが、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることもできる。具体的には、重合度が200～1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース

、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロール、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチルラール、ポリスチレンおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

【 0 0 2 6 】

また本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、β-ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1, 2-ジフェノキシエタン、4, 4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、1, 2-ジフェノキシエチレン、ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-α-ナフチルカーボネート、1, 4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸フェニルエステル、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミドを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

【 0 0 2 7 】

本発明で使用する填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機また

は有機充填剤などが挙げられる。このほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4-ベンジルオキシ-4'-(2, 3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホンエポキシレジン等を添加することもできる。

【 0 0 2 9 】

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5~10部、填料0.5~10部程度が使用される。

【 0 0 3 0 】

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

【 0 0 3 1 】

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉砕機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、

ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【 0 0 3 2 】

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必適宜付加することができる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」を示す。

【 0 0 3 4 】

〔一般式 (A) で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物の合成例〕

水 21.2 g 中に水酸化ナトリウム 16.0 g (0.4 モル) を加え、溶解後 BPS 50.0 g (0.2 モル) を加えた。次に 105°C にて、ビス (2-クロロエチル) エーテル 14.3 g (0.10 モル) を加え、 $110^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ で 5 時間反応させた。反応終了後、反応液に水 375 ml を加え、 90°C にて 1 時間攪拌した。室温まで冷却後、20% 硫酸にて中和し析出晶を濾別、白色結晶 39.3 g を得た。ビス (2-クロロエチル) エーテルからの収率は 88% であった。高速液体クロマトグラフィーにより次のような組成であった。但し、カラムは Mighty sil RP-18 (関東化学製)、移動相は $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} : 1\% \text{H}_3\text{PO}_4 = 700 : 300 : 5$ 、UV 波長は 260 nm である。

a = 0 : 保持時間 1.9 分 : 面積% 32.9

a = 1 : 保持時間 2.3 分 : 面積% 21.7

a = 2 : 保持時間	2. 7 分 : 面積%	1 2. 8
a = 3 : 保持時間	3. 4 分 : 面積%	8. 8
a = 4 : 保持時間	4. 2 分 : 面積%	5. 8
a = 5 : 保持時間	5. 4 分 : 面積%	3. 5
a = 6 : 保持時間	7. 0 分 : 面積%	2. 2
a = 7 : 保持時間	9. 0 分 : 面積%	1. 7
a = 8 : 保持時間	1 1. 8 分 : 面積%	1. 3
a = 9 : 保持時間	1 5. 4 分 : 面積%	1. 3

【 0 0 3 5 】

[実施例 1]

染料、顔色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグラインダーで平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ になるまで湿式磨砕を行った。

<顔色剤分散液>

合成例の化合物	6. 0 部
1 0 %ポリビニルアルコール水溶液	1 8. 8 部
水	1 1. 2 部

<染料分散液>

3 - ジ - n - ブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン (O D B - 2)	3. 0 部
1 0 %ポリビニルアルコール水溶液	6. 9 部
水	3. 9 部

<増感剤分散液>

ステアリン酸アמיד (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$)	6. 0 部
1 0 %ポリビニルアルコール水溶液	1 8. 8 部
水	1 1. 2 部

以下の組成物を混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量 50 g/m^2 の上質紙に乾燥後の塗布量が 6 g/m^2 となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が $200 \sim 600$ 秒になるように処理し、感熱記録体を得た

顕色剤分散液	3 6 . 0 部
染料分散液	1 3 . 8 部
増感剤分散液	3 6 . 0 部
水酸化アルミニウム 5 0 % 分散液	2 6 . 0 部
ステアリン酸亜鉛 3 0 % 分散液	6 . 7 部
アクリルエマルジョン（クラリアトポリマー（株）製；商品名モビニール735）	2 0 . 0 部
コロイダルシリカ（平均粒径 1 2 n m）	5 . 0 部

【 0 0 3 6 】

〔実施例 2〕

平均粒径 1 2 n m のコロイダルシリカの代わりに、平均粒径 3 0 n m のコロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 3 7 】

〔実施例 3〕

平均粒径 1 2 n m のコロイダルシリカの代わりに、平均粒径 5 0 n m のコロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 3 8 】

〔比較例 1〕

感熱記録層の形成において、顕色剤として合成例の化合物の代わりに、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（B P A）を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 3 9 】

〔比較例 2〕

感熱記録層の形成において、顕色剤として合成例の化合物の代わりに、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（B P S）を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【 0 0 4 0 】

〔比較例 3〕

感熱記録層の形成において、コロイダルシリカを配合しない以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0041】

[比較例4]

感熱記録層の形成において、アクリルエマルジョン20.0部とコロイダルシリカ5.0部の代わりに、ポリビニルアルコール(クラレ(株)製;商品名PVA117)20.0部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0042】

[比較例5]

感熱記録層の形成において、アクリルエマルジョン20.0部とコロイダルシリカ5.0部の代わりに、アクリルエマルジョン/コロイダルシリカ複合型樹脂(クラリントポリマー(株)製;商品名モビニール8020)を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0043】

上記の実施例および比較例で得られた感熱記録体について次のような評価を行い、その結果を表1に示す。なお表中、(1):0.25mJ/dot、(2):0.34mJ/dotで印字したことを表す。

【0044】

[発色感度]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.25mJ/dot、0.34mJ/dotで印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計(アンバーフィルター使用)で測定した。

【0045】

[耐湿性]

未発色部のサンプル片を40℃、90%RH的环境下で24時間保持した後、画像濃度をマクベス濃度計(アンバーフィルター使用)で測定し、着色の状態を次の基準で評価した。

画像濃度0.20未満:感熱記録体として実用性が高い

画像濃度0.21以上:感熱記録体として実用性が低い

【0046】

〔耐水性〕

感熱記録体の表面に水滴を1滴垂らし、10秒後にティッシュペーパーで1回擦って記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

- ：記録面の剥がれがほとんどない
- ×：記録面の剥がれが多い

【0047】

〔印刷適性〕

UVインクで感熱記録体の表面にRI印刷を行った際の、インクの抜けの有無を次の基準で目視で評価した。

- ：インクの抜けがほとんどない
- ×：インクの抜けが多く見られる

【0048】

〔印字走行性〕

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.34mJ/dotで印字を行った際の、ヘッドカス付着の有無とスティッキングの有無について次の基準で評価した。

＜ヘッドカス付着＞

- ：ヘッドカス付着が見られない
- △：ヘッドカス付着がやや見られる
- ×：ヘッドカス付着が見られる

＜スティッキング＞

- ：スティッキングが起こらない
- △：スティッキングがやや起こる
- ×：スティッキングが起こる

【0049】

【表 1】

表 1

	発色感度		耐湿性	耐水性	印刷適 性	印字走行性	
	(1)	(2)				ヘッドカス	スティッキング*
実施例 1	0.90	1.15	0.14	○	○	○	○
実施例 2	0.88	1.12	0.15	○	○	○	○
実施例 3	0.86	1.10	0.14	○	○	△	△
比較例 1	1.00	1.23	0.22	○	○	○	○
比較例 2	0.97	1.22	0.40	○	○	○	○
比較例 3	0.85	1.10	0.15	○	○	×	×
比較例 4	0.90	1.13	0.15	×	×	○	○
比較例 5	0.88	1.13	0.14	×	○	△	△

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】

表 1 の結果からも明らかなように、本発明の感熱記録体は、感熱記録層の強度が向上し、耐水性および印刷適性が良好なものである。また、ヘッドカス付着やスティッキングの発生がなく印字走行性に優れるとともに、多湿環境下における白紙部の地色着色も改善され、極めて実用的価値が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性に優れるとともに、印刷適性および印字走行性が良好で、さらに多湿環境下で保持した際に白紙部の地色着色の少ない感熱記録体の提供。

【解決手段】 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層にアクリルエマルジョンとコロイダルシリカとを含有し、さらに該顕色剤としてジフェニルスルホン架橋型化合物を含有する感熱記録体。

特2002-008603

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-008603
受付番号	50200053392
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 1月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月17日
-------	-------------

次頁無

出願人履歴情報

識別番号

[000183484]

1. 変更年月日	1993年 4月 7日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都北区王子1丁目4番1号
氏 名	日本製紙株式会社